

Braunschweigische
Wissenschaftliche Gesellschaft

Jahrbuch 2019

Sonderdruck
Seiten 159–165



J. CRAMER Verlag · Braunschweig
2020

Kohlenhydrate – nicht nur zum Essen*

PETRA MISCHNICK

Institut für Lebensmittelchemie, TU Braunschweig, Schleinitzstr. 20,
DE-38106 Braunschweig, E-Mail: p.mischnick@tu-bs.de

Bei Kohlenhydraten und noch mehr bei dem Begriff „Zucker“ denken vermutlich viele an „Dickmacher“ und sehen einschlägige Lebensmittel vor sich – Süßigkeiten, Süßspeisen, Brot, Reis, Nudeln Kuchen, Kekse, Kartoffeln. In der Tat hat man Kohlenhydrate lange als reine Energieträger betrachtet (17,2 kJ/g), als ein „weißes Brikett“, das wir für unsere Muskelarbeit brauchen. Wenngleich wir heute weit weniger körperlich arbeiten, so darf man nicht vergessen, dass unser Gehirn Glucose braucht, ca. 140-160g/Tag, die wir allerdings nicht als Traubenzucker zu uns nehmen müssen, da der Körper Stärke enzymatisch zu Glucose abbaut. Aber Kohlenhydrate haben eine viel breitere Bedeutung und Funktion. Sie sind nicht nur zum Essen und Verbrennen da.

Außerdem sind sie chemisch faszinierend. – Wie sind sie aufgebaut? Der Name wurde 1844 von Carl Schmidt geprägt. Man hatte zu jener Zeit erkannt, dass diese Stoffklasse Kohlenstoff und Wasser zu gleichen Teilen enthält, $C_n(H_2O)_n$, also als Hydrate des Kohlenstoffs betrachtet werden können. Heute wird der Begriff weiter gefasst. Man kann aber festhalten, dass Kohlenhydrate und ihre Bausteine, die Zucker bzw. Monosaccharide, polyfunktionelle Verbindungen mit sehr vielen Stereozentren sind, die auf vielfältige Weise miteinander verknüpft werden können. Und diese Vielfalt betrifft Ort bzw. Position der Verknüpfung wie auch deren räumliche Ausrichtung. Diese Ausrichtung, die etwas mit der schon erwähnten Stereochemie zu tun hat, ist deshalb von so großer Bedeutung, weil die Zuckerbausteine Ringe bilden, die die Beweglichkeit der Kohlenstoffkette gegenüber der offenen Form stark einschränken (energetisch stärker bevorzugte Konformationen). Dadurch besitzt die räumliche Orientierung zwischen zwei Bausteinen eine hohe „Verbindlichkeit“ und führt auch beim Aufbau längerer Ketten (Polysaccharide) zu bevorzugten Architekturen. So sind z.B. Stärke wie auch Cellulose beide aus über die Positionen 1 und 4 verknüpften Glucoseeinheiten (s. Abb. 1) aufge-

* Der Vortrag wurde am 07.06.2019 in der Klasse für Mathematik und Naturwissenschaften der Braunschweigischen Wissenschaftlichen Gesellschaft gehalten.

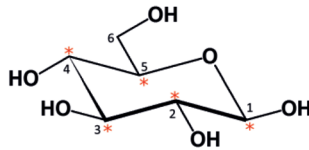


Abb. 1: Chemische Struktur der Glucose (β -D-Glucopyranose, Trivialname: Traubenzucker). * Jede OH-Gruppe kann axial oder wie hier in der Glucose äquatorial ausgerichtet sein. Daraus ergeben sich 16 verschiedene Kombinationen, die jeweils über die Position 1 axial (α) oder äquatorial (β) mit anderen Monosacchariden verknüpft sein können. Durch α -1,4-Verknüpfung von Glucose entsteht Amylose, eine Komponente der Stärke, durch β -1,4-Verknüpfung die Cellulose, Bestandteil aller pflanzlichen Zellwände.

baut, aber die 1,4-Verknüpfung weist bei Stärke eine andere Orientierung auf. Statt des in der Natur weitverbreiteten β -1,4-Motivs (Cellulose, Chitin, Hemicellulosen, Alginat, Guar, Xanthan), das zu einer gestreckten (Haupt)-Kette führt, finden sich hier axial ausgerichtete glycosidische Bindungen (α -1,4), was zu einer helicalen Kettenkonformation führt. U.a. deshalb hat die Stärke auch physikalisch völlig andere Eigenschaften als die Cellulose und kommt statt in Fasern in Form von Körnern vor. (Zusätzlich spielt die Verzweigung in der zweiten Komponente der Stärke, dem Amylopektin eine Rolle). Auch zickzackförmige Ketten gibt es, z.B. als blockartige im Wechsel mit linearen Segmenten im aus Braunalgen gewonnenen Alginat, das mit Calciumionen ionotrope Gele bildet und u.a. für „retextured food“ oder Körperabformungen (Abdrücke beim Kiefernorthopäden, Kunst) zum Einsatz kommt.

Abb. 1 zeigt diese räumliche Orientierung der Bindungen am Beispiel des am häufigsten vorkommenden Zuckerbausteins, der D-Glucose (Traubenzucker).

Abb. 2 zeigt die Calcium-vermittelte Gelbildung bei Alginat.

Zu den Kohlenhydraten gehören also die einfachen Zucker und verwandte Verbindungen sowie daraus aufgebaute kurze oder lange Ketten, die auch Verzweigungen aufweisen können. In Lebensmitteln sind dies v.a. die Saccharose, der Haushaltszucker, die in unserer Region aus Rüben gewonnen wird, Glucose, Fructose (Fruchtzucker), Lactose (Milchzucker) und Stärke als energetisch verwertbare Kohlenhydrate, die Fructane (Inulin und Levan, welches z.B. in der Zwiebel vorkommt) als Präbiotika (gut für die Darmflora), darüber hinaus Cellulose, Pektin und diverse Dickungsmittel, die den Lebensmitteln Konsistenz geben sollen. Diese stammen aus Pflanzen, Algen oder bakterieller Produktion, z.B. Guar, Carragen, Alginat, Xanthan u.a..

Wenn wir uns eine Nährwertdeklaration auf Lebensmittelprodukten angucken, dann sehen wir den Begriff „Kohlenhydrate“ und üblicherweise gesondert ausgewiesen „davon Zucker“. Damit sind die kleinen Kohlenhydrate wie Saccharose

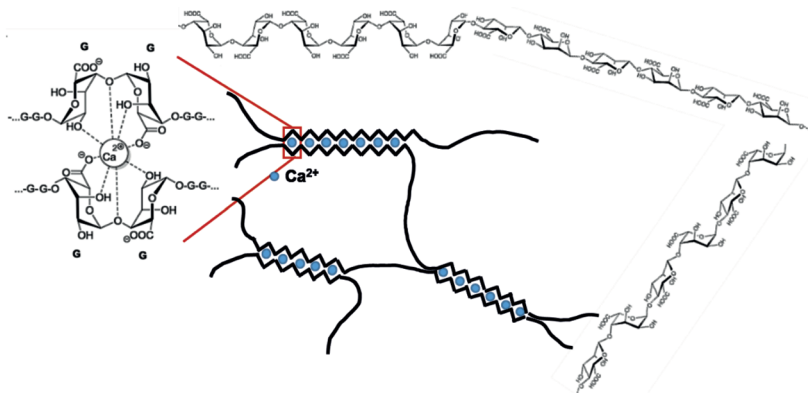


Abb. 2: Gelbildung bei Alginat: Zickzackförmige Strukturelemente, die mit Ca^{2+} -Ionen zur Vernetzung von Ketten führen, miteinander verbunden durch inerte lineare Elemente, liefern ein dreidimensionales Netzwerk, in das Wasser eingelagert wird, so dass sich transparente schnittfeste Gele bilden.

oder Glucose gemeint, die wegen ihres süßen Geschmacks als Zucker bezeichnet werden. Aber in solchen Deklarationen erscheint auch der Begriff „Ballaststoffe“: Das sind chemisch gesehen i.d.R. auch Kohlenhydrate, aber eben solche wie z.B. Cellulose oder auch strukturgebende Zusatzstoffe auf Kohlenhydratbasis, die wir nicht verdauen können.

Nach diesem kleinen Exkurs in die Strukturen des „Baukastensystem Kohlenhydrate“ will ich auf die eingangs schon angesprochenen Funktionen jenseits der Energieträger und Ballaststoffe für die Ernährung zurückkommen. Kohlenhydrate spielen auch als Erkennungsstrukturen auf Zelloberflächen eine wichtige Rolle. Auf den Epithelzellen befinden sich vielfältige Kohlenhydrat-Bäumchen (Oligosaccharide), die die sogenannte Glycocalyx bilden. Manche Bakterien docken mit an ihrer Oberfläche verankerten Lectinen – das sind Proteine, die bestimmte Kohlenhydrate erkennen – an diesen Rezeptoren an, bevor sie invasiv werden können. Sie spielen also bei Entzündungsprozessen und Infektionen eine Rolle und werden daher intensiv beforscht, da Kenntnis der Strukturen und Verständnis der Prozesse therapeutische Ansätze (neue Medikamente) eröffnen.

Den Epithelglycostrukturen der Darmzellen ähneln die ca. 200 verschiedenen Oligosaccharide, die man bisher neben der Hauptkomponente Lactose (Gehalt ca. 7%) in sehr viel geringeren Mengen in der Humanmilch identifiziert hat (HMO – human milk oligosaccharides). Diese sind für die Ausbildung der Immunabwehr der Neugeborenen wichtig, werden jedoch nicht verstoffwechselt, sondern landen weitestgehend in der Windel. Strukturell sind sie von Lactose abgeleitet, aber deutlich komplexer gebaut. Der Mechanismus ihrer Wirkung ist noch nicht voll geklärt, aber ein Weg besteht sehr wahrscheinlich darin, dass Bakterien statt an

die Glycocalyx an die HMO binden und so Infektionen verhindert werden. Weitere Mechanismen werden aktuell untersucht und diskutiert.

Nun noch einmal zurück zu den Lebensmitteln, bei denen die Kohlenhydrate auch als Substrate für chemische Reaktionen eine Rolle spielen. Jeder kennt die Farb-, Aroma- und Geschmacksentwicklung, die beim Braten und Backen auftritt, nicht beim Kochen, denn diese Prozesse erfordern hohe Temperaturen und einen möglichst niedrigen bzw. abnehmenden Wassergehalt, wenn Sie in praktikabler Zeit deutliche Effekte zeigen sollen. Diese nach dem französischen Arzt und Chemiker Maillard benannte Reaktion zwischen Kohlenhydraten und Proteinen läuft jedoch auch, wenn auch glücklicherweise sehr, sehr langsam, *in vivo* ab. Zucker binden dabei an körpereigene Eiweiße, insbesondere an die langlebigen wie z.B. die Strukturproteine (α -Kristalline) in der Augenlinse, an das Collagen (Bindegewebe), oder auch an das Hämoglobin. Diese Reaktionen, die auch zu Quervernetzungen von Proteinen führen können, verändern Strukturen der Proteine und damit auch Eigenschaften und Funktionen. Besonders ausgeprägt ist diese „Verzuckerung“ bei erhöhtem Blutzuckerspiegel. Über die Bedeutung für das Altern oder Diabetes wird viel geforscht [1].

Und noch etwas zeichnet die Kohlenhydrate aus. Sie sind *die* organischen Substanzen, die die Pflanzen mit Hilfe der Sonnenenergie aus CO_2 und Wasser synthetisieren. Mit der Produktion von ca. $2 \cdot 10^{11}$ t/a Cellulose, gefolgt von Chitin (Krabbenpanzer etc.) und Stärke sind die Kohlenhydrate damit die „nachwachsenden Rohstoffe“ schlechthin. Nach der Hochphase der erdölbasierten Kunstfasern und -stoffe – Begriffe wie Perlon®, Nylon® oder Hostalen® waren ja zu Synonymen von Kleidung und Haushaltsgegenständen geworden – lösten die Ölkrisen der 70er Jahre eine Renaissance der nachwachsenden Rohstoffe aus und führten zu einer Wiederbelebung und Intensivierung entsprechender Forschung. Hier geht es einerseits um den Energiesektor, um Bio fuel, Sunlight fuel oder Beimischung von Bioethanol zu den Kraftstoffen für das geliebte Auto, andererseits um die Substitution von erdölbasierten Plattformchemikalien und Materialien. Dies beginnt bei der intelligenten Nutzung des natürlichen Kompositmaterials, wie es die Natur liefert, vornehmlich Holz, bzw. nach Isolierung und ggf. Mercerisierung als Faser: Baumwolle, Leinen, Flachs, Hanf, Sisal. Aber auch als Ausgangsstoff für weitere chemische Veränderungen, die die Palette der Eigenschaften und Einsatzgebiete noch deutlich erweitern, werden diverse Polysaccharide wie Cellulose, Chitin, Stärke, Alginat oder Dextran genutzt.

Auf sogenannte Derivate der Cellulose soll nun näher eingegangen werden. Manche wie transparente Kunststoffe aussehende Materialien, z.B. Isoliergriffe von Werkzeugen, Brillengestelle, Spielzeug oder Verpackungsmaterial, sind nur z.T. künstlich. Sie haben ein Rückgrat aus Cellulose, deren viele OH-Gruppen (der Glucosebausteine, s. Abb. 1) mit kurzkettigen Carbonsäuren (Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure) verestert sind. Es entstehen Celluloseester, die strukturell

Ähnlichkeit mit Fetten aufweisen (Cellulose als Polyalkohol statt dem Triol Glycerin, das in Fetten mit drei längerkettigen Carbonsäuren, den sog. Fettsäuren verestert ist). Durch diese chemische Veränderung geht die Polarität und Faserstruktur der Cellulose verloren und es entstehen thermoplastisch verformbare Massen, deren Erweichungspunkte man über die Zahl und Kettenlänge der Säurereste steuern kann. Auch Fasern kann man aus Celluloseacetat spinnen, die dann in Zigarettensfiltern oder als Kunstseide bzw. „Acetatseide“ im Textilbereich Verwendung finden. 56-60 Gewichts% dieser Celluloseacetate macht das Kohlenhydratgerüst aus.

Begonnen hat dieses Kapitel der Polysaccharidchemie in der Mitte des 19. Jahrhunderts. Die Chemiker Schönbein und Böttger entdeckten 1846 unabhängig voneinander die sog. „Schießbaumwolle“, das Nitrat der Cellulose, das bei deren Umsetzung mit einem Gemisch aus Schwefel- und Salpetersäure entsteht. „Schießbaumwolle“ deshalb, weil dieser anorganische Celluloseester je nach Nitrierungsgrad explosiv ist. Vermutlich wegen der kriegswichtigen Bedeutung zögerten die Entdecker auch die Veröffentlichung hinaus, die dann wiederum unabhängig durch den Braunschweiger Pharmazeuten und Chemiker Friedrich Julius Otto erfolgte [2]. Patentiert wurde eine Kombination des Cellulosenitrats mit Glycerinnitrat 1876 durch Alfred Nobel als „Gelignite“, einem besser lagerfähigen Sprengstoff als dem Glycerinnitrat allein. In Kombination mit Campher als Weichmacher entstand Celluloid, aus dem z.B. Puppen und anderes Spielzeug geformt wurden, was aber wegen der leichten Entflammbarkeit wieder eingestellt bzw. verboten wurde. Ein anderes frühes Produkt waren Cellulosenitratfasern, die sog. Chardonnatseide, oder Kinofilme, die aber ähnliche Sicherheitsprobleme mit sich brachten wie das Celluloid. Auch in Nagellack findet man Cellulosenitrat als guten Filmbildner. Wie bei allen diesen Produkten sind die Anwendungen breit gestreut. Beispiele sind Nitrolacke, Sprengstoff, Membranen zum Blotzen von Proteinen in der Biochemie, u.a.m.. Auch in den Langzeitzündern von im 2. Weltkrieg abgeworfenen Bomben fand das acetonlösliche Cellulosenitrat in Kombination mit einer beim Aufschlag i.d.R. zerbrechenden, Aceton enthaltenden Ampulle Verwendung.

Im 20. Jahrhundert setzte dann die schwierigere Veretherung der Cellulose ein. Während die Celluloseester als solche in allerlei Formen Anwendung finden, sind die Celluloseether eher als Additive mit bestimmten Funktionen interessant. Durch die Veretherung von Hydroxylgruppen der Cellulose zu etwa 2/3 erhält man kaltwasserlösliche Produkte mit hoher Viskositätsergiebigkeit und adhäsiven Fähigkeiten, was u.a. im Baubereich willkommene Eigenschaften sind (z.B. als Additive in Fliesenkleber, Fertigbeton, Estrich, Spachtelmassen). Neben Methylcellulosen werden hier auch diverse Mischether eingesetzt.

Methylcellulosen haben noch eine besondere, für viele Anwendungen sehr wichtige Eigenschaft: Ihre wässrigen Lösungen gelieren in der Hitze. Der Vorgang ist reversibel. Der Mechanismus ist nach wie vor Gegenstand aktueller Forschung

und wird kontrovers diskutiert. Für die Interaktion der Celluloseetherketten ist der sogenannte hydrophobe Effekt verantwortlich. Das Wasser ist in der Nachbarschaft zu den eingeführten unpolaren/hydrophoben Gruppen stark strukturiert. Die Entropie des Systems ist also negativ, der Term $-T \cdot \Delta S$ folglich positiv. Wie an der Phasengrenze zwischen Wasser und Luft sind die Wasserstoffbrückenbindungen (H-Brücken) mit den umgebenden OH-Gruppen gestärkt, während mit den unpolaren Methylgruppen nur sehr schwache Wechselwirkungen ausgebildet werden. Bei Erhöhung der Temperatur wird der entropische Term größer und führt irgendwann zu einer positiven Lösungsenthalpie. Neuere Arbeiten zeigen, dass der Mechanismus deutlich komplizierter ist.

Bei welcher Temperatur dies passiert und v.a., wie man diese beeinflussen kann, ist von großer praktischer Bedeutung. Wenn man z.B. eine Flüssigkeit als Substitut für Gelenkflüssigkeit/Knorpel spritzen will, die im Körper dann ein Gel bildet, dann muss diese zwischen 30 und 35°C gelieren. Üblicherweise liegen die Temperaturen deutlich höher, etwa zwischen 50 und 60°C. Mit unserer Analytik haben wir dazu beitragen können, die Zusammenhänge von Methylgruppenverteilung und der Gelierungstemperatur besser zu verstehen. Maßgeschneiderte Methylcellulosen gelieren bereits unter 35°C. Daneben interessiert auch, wie stark die Gele schrumpfen, wieviel Wasser sie also nachträglich noch abgeben (Synärese).

Diese Celluloseether stellen ein komplexes Gemisch von Makromolekülen dar, deren Kettenlängen und Substitutionsgrade variieren. Selbst bei Umsetzung unter idealen, für alle Moleküle gleichen Bedingungen ist das so. Es gibt eine gewichtete statistische Verteilung, da die OH-Gruppen eines Zuckerbausteins nicht alle gleichschnell reagieren. Diesen Idealfall kann man bei Kenntnis der relativen Reaktivitäten berechnen. In der Praxis kommt es aber zu Abweichungen von dieser Theorie.

Abb. 3 illustriert die Ebenen der Verteilung schematisch.

Das Prinzip der Analytik soll hier kurz skizziert werden. - Um solche Verteilungen quantitativ zu beschreiben, wird zuerst nach Abbau des Polymers die Baustein-zusammensetzung bestimmt, die aufgrund von Isomerie noch deutlich komplexer ist als in Abb. 3 dargestellt. Um das Material hinsichtlich der Muster auf und über die Ketten zu charakterisieren, werden nach einem Abbau der Ketten zu kurzen Bruchstücken deren Substituentenprofile massenspektrometrisch bestimmt. Um vergleichbare Ionenausbeuten zu erzielen und so eine quantitative Auswertung der Profile zu ermöglichen, werden die chemischen Unterschiede der Celluloseether durch Isotopenmarkierung nivelliert. Durch Vergleich mit dem statistischen Modell lässt sich dann eine Aussage über die Art und das Ausmaß der Abweichung von diesem treffen [3]. Es ist eine aufwändige Puzzlearbeit, bei der man sich auch sehr detailliert mit dem Massenspektrometer und den darin ablaufenden Prozessen sowie dem Einfluss von instrumentellen Parametern auseinandersetzen muss.

Anwendung finden die Celluloseether neben dem Baubereich im Pharmabereich, wo sie z.B. als Tablettiermittel eine kontrollierte Freisetzung von Wirkstoffen (re-

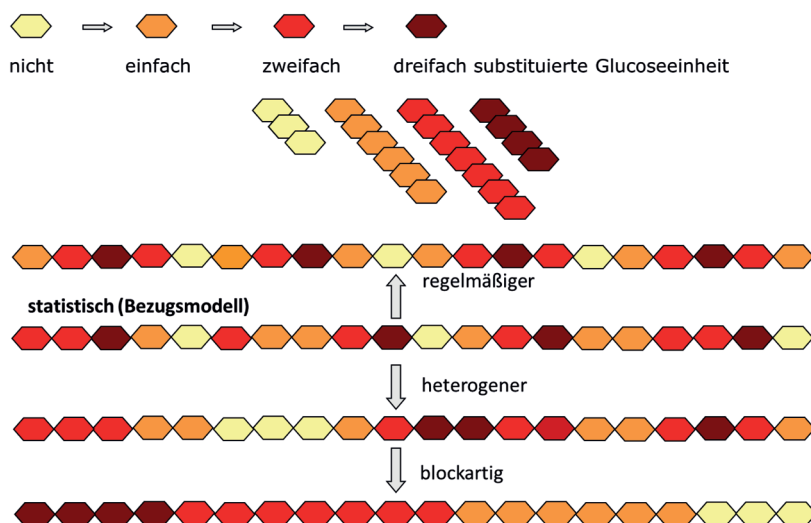


Abb. 3: Schematische Darstellung der Substituentenverteilung in Cellulosederivaten. Durch konsequente Reaktion entstehen aus der Glucose einfach, zweifach und dreifach substituierte Bausteine. Diese können statistisch oder davon abweichend heterogener, regulärer oder blockartig über die Polymerketten (gleiche und verschiedene) verteilt sein. Auch bimodale Verteilungen treten auf.

tard release) ermöglichen, in Kosmetika z.B. zur KonsistenzEinstellung, in Lebensmitteln z.B. für die Hitzestabilisierung vegetarischer Fleischersatzprodukte, zur Sicherung des Volumens von glutenfreien Backwaren oder zur Verhinderung von Eiskristallbildung in Speiseeis, um nur einige Beispiele zu nennen.

Jüngere Entwicklungen befassen sich mit physikalischen wie chemischen Modifikationen von nanofibrillierter oder nanokristalliner Cellulose, wodurch noch einmal ganz neue und spannende Eigenschaften erforscht und für neue Materialien und Funktionen nutzbar gemacht werden. Und das alles aus Zucker.

Literatur

HELLWIG, M. & T. HENLE (2014): Backen, Altern, Diabetes: eine kurze Geschichte der Maillard-Reaktion. – Angew. Chem. **126**:10482–10496.

Itzehoer Wochenblatt v. 29.10.1846, Spalte 1626 f.

MISCHNICK P. & D. MOMCILOVIC (2010): Adv. Carbohydr. – Chem. Biochem. **64**: 117–210.